



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 60057858 A

(43) Date of publication of application: 03.04.85

(51) Int. Cl

G03G 9/08

(21) Application number: 58166909

(22) Date of filing: 10.09.83

(71) Applicant: FUJITSU LTD

(72) Inventor:  
 SARUWATARI NORIO  
 YAMAGISHI YASUO  
 KO KATSUJI  
 NARISAWA TOSHIAKI  
 OKUYAMA HIROFUMI

## (54) TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

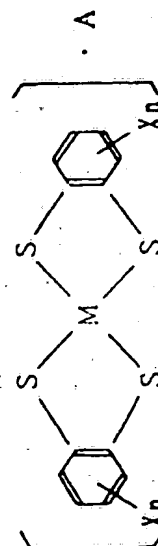
excellent fixability are thus obtd.

## (57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&amp;Japio

**PURPOSE:** To absorb thoroughly light energy in the near IR region where the emission intensity of a xenon flash lamp is high and to decrease the change in the color tone colored by a coloring material by incorporating a benzene dithiol metallic complex into a toner for electrophotography which performs fixing to recording paper by photofixing.

**CONSTITUTION:** A binder resin, a coloring agent, the benzene dithiol metallic complex expressed by the formula (in which x denotes hydrogen, halogen group or alkyl group, n denotes 1W4 integer, M denotes nickel, cobalt, palladium or platinum atom and A denotes a quaternary ammonium group) and charge control agent are kneaded, melted and uniformly dispersed by a kneader for pressurization, roll mill, extruder or the like. The cooled toner mass after kneading is pulverized by, for example, a grinder, jet mill or the like and is classified by a pneumatic classifier or the like. The practicable color toner of which the light absorptivity is exceptionally large in the near IR region and is extremely small in the visible region and has less change in hue and saturation and the black toner having





⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

③ 公開特許公報(A) 昭60-57858

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)4月3日

G 03 G 9/08

7265-2H

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭58-166909

⑰ 出 願 昭58(1983)9月10日

⑱ 発 明 者	猿 渡	紀 男	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑱ 発 明 者	山 岸	康 男	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑱ 発 明 者	胡	勝 治	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑱ 発 明 者	成 沢	俊 明	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑱ 発 明 者	奥 山	弘 文	川崎市中原区上小田中1015番地	富士通株式会社内
⑲ 出 願 人	富士通株式会社		川崎市中原区上小田中1015番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 松岡 安四郎			

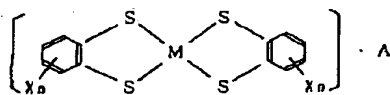
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

一般式が



(但し、Xは水素、ハロゲン基またはアルキル基を、nは1～4の整数を、Mはニッケル、コバルト、パラジウムまたは白金原子を、Λは第四級アンモニウム基を表す)

で表されるベンゼンジチオール系金属錯体を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

3. 発明の詳細な説明

(a) 発明の技術分野

本発明は、電子写真法などにおいて静電潜像を可視化するために用いられるトナーに係り、特に、光定着により記録紙への定着を行う電子写真用トナーに関する。

(b) 技術の背景

複写機またはレーザープリンタなどにおいて採用されている電子写真法は、一般には、光導電性絶縁体層上に一様な静電荷を与え、該絶縁体層上に光像を照射することにより該静電荷を部分的に除去して静電潜像を形成し、その静電荷の残った部分にトナーと呼ばれる微粉末を付着させて該潜像を可視化したトナー画像を形成(現像と云う)し、該トナー画像を記録紙に転写した後そのトナーを該記録紙に固着化(定着と云う)して印刷物を得るものである。

前記トナーは、天然または合成高分子物質よりなる結着樹脂に着色剤および電荷制御剤などを分散させたものを1～30μm程度に粉砕した微粉末であって、通常、鉄粉またはガラスビーズなどの担体物質(キャリア)に混合されて現像剤を形成し前記現像に用いられるが、前記トナー画像はそのトナーのみで形成されている。

前記定着の方法としては、熱圧定着、圧力定着、溶剤定着および光定着などが知られている。これ

らの定着方法の中で、光定着の代表的なものであるフラッシュ定着は、例えばキセノンフラッシュランプなど放電管の閃光を記録紙上のトナー画像に照射して定着する方法であって、

① 非接触定着であるため、現像時の画像の解像性を劣化させない。

② 電源投入後の待ち時間がなく、クイックスタートが可能である。

③ システムダウンにより定着機内に記録紙がつまっても発火しない。

④ のり付き紙、プレプリント紙、厚さの異なる紙など、記録紙の材質や厚さに関係なく定着可能である。

などの大きな特徴を有し、最も望ましい定着方法であるが、トナーで実用化されているのは黒色トナーのみであり、オフィスオートメーション(OA)機器のカラー化が進んでいる折りから、カラートナーの早期実用化が望まれている。

(c) 従来技術と問題点

第1図において、前記フラッシュ定着によって

トナー1が記録紙2に固着する過程は次の通りである。

前述のようにトナー画像を記録紙2に転写したときは図(a)のようにトナー1は粉末のまま記録紙2に付着して画像を形成しており、例えば指で擦れば該画像は崩れる状態である。そこで、例えばキセノンフラッシュランプなど放電管の閃光3を照射すると、トナー1は、閃光3のエネルギーを吸収して熱エネルギーに変え、温度が上昇して軟化熔融し、記録紙2に密着する。閃光3が終わった後は該温度が下がり固化して図(b)のように定着画像4となって定着を完了し、記録紙2に固着した定着画像4は例えば指で擦っても崩れないようになる。

ここで重要なのは、トナー1が熔融して記録紙2に密着することであり、そのためには、トナー1は、外界に放散して温度上昇に活かされない熱エネルギーの分も含めて、充分な光エネルギーを閃光3から吸収する必要がある。

フラッシュ定着用放電管として一般に使用され

るキセノンフラッシュランプの分光分布は、第2図に示すように紫外から赤外に至る広い領域に渡っているとは云え、発光強度が特に強いのは800~1000nmの近赤外領域のみで、400~800nmの可視領域を含む他の領域は比較的弱い。

然るに、トナー1の主体をなす結着樹脂である高分子物質は、例えばポリスチレン、スチレンとアクリレートまたはメタクリレートとの共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂などが対象になるが、何れも可視および近赤外領域における光エネルギーの吸収は極めて小さく、また、黒以外の着色剤は可視領域の吸収はあるが近赤外領域の吸収が小さく、更に、電荷制御剤による近赤外領域の吸収も小さいことから、これらの組合せでなるカラートナーは閃光3の照射では殆ど熔融しない。このため、従来は、フラッシュ定着用カラートナーとして実用になるものがなかったが、OA機器のカラー化が進んでいる折りから、その早期実用化が望まれている。

一方、既に実用化されている黒色トナーにおい

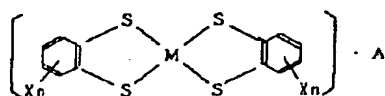
ては、着色剤である黒色色材が近赤外領域をも比較的よく吸収するものの吸収エネルギーは未だ充分とは云えない状態である。それは、結着樹脂の融点をこの吸収レベルに合わせると該融点は低めになり、常温でトナー同志がブロッキングを起こしたり、前記キャリア上にトナーが粘着して現像剤を劣化させたり、前記光導電性絶縁体層上にトナーが粘り付くトナーフィルミング現象を発生したりする欠点が生じ、この欠点を回避して該融点を高くすれば、前記キセノンフラッシュランプの発光強度の弱い部分や該ランプの寿命の後期において定着不良が発生する欠点が生ずるからである。

(d) 発明の目的

本発明の目的は上記従来の未実用化品の実用化要望および既実用化品の欠点に鑑み、電子写真法におけるフラッシュ定着に使用するトナーにおいて、実用になるカラートナーおよび定着性の優れた黒色トナーを提供するにある。

(e) 発明の構成

上記目的は、一般式が



(但し、X は水素、ハロゲン基またはアルキル基を、n は 1~4 の整数を、M はニッケル、コバルト、パラジウムまたは白金原子を、Λ は第四級アンモニウム基を表す)

で表されるベンゼンジチオール系金属錯体を含むことを特徴とする電子写真用トナーによって達成される。

前記ベンゼンジチオール系金属錯体は、光の可視領域の吸収が極めて小さく且つ最大吸収波長が 900nm 付近の近赤外領域に存在しているため、これを含む前記電子写真用トナーは、黒色色材を含ませ場合でもキセノンフラッシュランプの発光強度が大きい近赤外領域の光エネルギーをよく吸収し、然も着色剤で着色された色調を変化させることが少ないので、電子写真法におけるキセノンフラッシュランプを使用したキセノンフラッシュ露光に実用出来るカラートナーを得ることが可

⑥ ビス (1, 2, 3, 4-テトラクロロ-5, 6-ジチオフェノレート) ニッケル (II) テトラ-n-ブチルアンモニウム

⑦ ビス (1, 2, 4-トリクロロ-5, 6-ジチオフェノレート) ニッケル (II) テトラ-n-ブチルアンモニウム

⑧ ビス (1, 4-ジクロロ-5, 6-ジチオフェノレート) ニッケル (II) テトラ-n-ブチルアンモニウム

⑨ ビス (1-クロロ-5, 6-ジチオフェノレート) ニッケル (II) テトラ-n-ブチルアンモニウム

⑩ ビス (1, 2, 4-トリブromo-5, 6-ジチオフェノレート) ニッケル (II) テトラ-n-ブチルアンモニウム

前記電子写真用トナーを構成する結着樹脂としては、一般に使用されている高分子物質が使用出来、例えばポリスチレン、スチレンとアクリレートまたはメタクリレートとの共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂などが

特開昭 60- 57858 (3)

能になり、また、黒色トナーの場合にも従来より近赤外領域の吸収が向上し定着性が改善される。

前記ベンゼンジチオール系金属錯体の代表的な例としては、次のようなものがあり、何れも前記電子写真用トナーに対する含有量が 5 重量% 以下で実用的効果を生ずる。

① ビス (1, 2-ジチオフェノレート) ニッケル (II) テトラ-n-エチルアンモニウム

② ビス (1-メチル-3, 4-ジチオフェノレート) ニッケル (II) テトラ-n-ブチルアンモニウム

③ ビス (1, 4-ジメチル-2, 3-ジチオフェノレート) ニッケル (II) トリメチルセチルアンモニウム

④ ビス (1, 2, 3, 4-テトラメチル-5, 6-ジチオフェノレート) ニッケル (II) テトラ-n-ブチルアンモニウム

⑤ ビス (1-クロロ-3, 4-ジチオフェノレート) ニッケル (II) テトラ-n-ブチルアンモニウム

あげられる。

また、着色剤としては、カラートナーの場合は、キナクリドン系やローグミン系の赤色色材、銅フタロシアニン系やトリフェニルメタン系の青色色材、ベンジジン系の黄色色材などが使用出来、黒色トナーの場合は、従来どおりカーボンブラックやニグロシン染料などの黒色色材でよい。

更に、要すれば、電荷制御剤として、含金染料、脂肪酸エステル、アミノ基を含有する化合物などを加えてもよい。

前記電子写真用トナーの製造は従来公知の方法で行うことが出来る。即ち、前記結着樹脂、前記着色剤、前記ベンゼンジチオール系金属錯体および要すれば前記電荷制御剤を、例えば加圧用ニーダ、ロールミル、押出し機などにより混練溶解し均一分散を行う。混練後、冷却したトナー塊を例えば粉砕機、ジェットミルなどにより微粉砕し、例えば風力分級機などにより分級して所望のトナーを得ることが出来る。

(1) 発明の実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

(カラートナーにおける実施例)

本実施例はカラートナーにおける青色トナーの一実施例である。

表1に示す組成物を100℃に加熱した加圧用ニードで1時間濃練し、冷却固化したのち粉碎機で粗粉碎し更にジェットミルで細粉碎した。出来た微粉末を風力分級機で分級して5~20 $\mu$ mの青色トナーを得た。

表1 青色トナーの実施例の組成(重量%)

エポキシ樹脂	95
(エピクロン4061、大日本インキ化学工業製)	
銅フタロシアニン	3
(リオノールブルーES、東洋インキ製)	
ベンゼンジチオール系金属錯体	2
(ビス(1,4-ジクロロ-5,6-ジチオフェノレート)ニッケル(II)テトラ-n-ブチルアンモニウム)	

圧は最大の2000Vで完全定着し実用の範囲にあった。

この結果を前記ベンゼンジチオール系金属錯体が含有してない場合と比較するため、該ベンゼンジチオール系金属錯体を結着樹脂に置換した表2に示す比較例の組成と同様にして青色トナーを製造し、定着試験を行った。この結果は、前記印加電圧を最大の2000Vにしても全く定着せず、更に、2000Vで10回の繰返し定着操作を行っても定着は約50%程度で、全く実用の対象にならなかった。

表2 青色トナーの比較例の組成(重量%)

エポキシ樹脂	97
(エピクロン4061、大日本インキ化学工業製)	
銅フタロシアニン	3
(リオノールブルーES、東洋インキ製)	

また、前記青色トナーの実施例と比較例との色調の差を求めるため、SHカラーコンピュータ(型式SH-3-SCH、スガ試験機製)を用いてマンセル値の測定を行った。

測定試料は、400メッシュの標準ふるいに前記

なお、表1において、エポキシ樹脂は結着樹脂であり、銅フタロシアニンは着色剤であると共に電荷制御剤である。

このトナーを5重量%に、キャリアとしての鉄粉(BFV250、日本鉄粉製)を95重量%にして現像剤を調製し、キセノンフラッシュ定着方式を採用しているF6715Dレーザープリンタ(富士通製)を用いて定着試験を行った。

定着機の設定条件は、容量160 $\mu$ Fのコンデンサを用い充電電圧を1000~2000Vの範囲で変化させ、これをキセノンフラッシュランプに印加した。また、定着性の評価は、定着画像面に粘着テープ(スコッチメンディングテープ、住友3M社製)を軽くはり、直径100mm厚さ20mmの鉄製円柱ブロックを円周方向に一定速度で該テープ上を転がして該テープを記録紙に密着させ、しかる後、該テープを引きはがし、該テープに付着したトナー量を目視で判定し、付着がないときを完全定着とした。

この結果、キセノンフラッシュランプの印加電

トナーを入れ、超音波振動ふるい機により記録紙上に一定量の該トナーを落とし、該記録紙を加熱して該トナーを溶融固化させて作成した。

測定の結果は表3に示すように、明度を一定にすると実施例は比較例に対して色相、彩度が変化しているが、その差は僅かで実用上問題にならない程度である。従って、前記ベンゼンジチオール系金属錯体を添加しても色調の変化は殆どなく、前述の定着性と合わせてキセノンフラッシュ定着用カラートナーが実用になることがわかる。

表3 青色トナーのマンセル値

	明度	色相	彩度
実施例	4.0	1.7PB	10.3
比較例	4.0	3.1PB	12.0

更に、表1のベンゼンジチオール系金属錯体および実施例、比較例の各トナーについて分光光度計(型式330型、日立製作所製)を用いて分光吸収特性を測定したが、その結果は第3図、第4図である。該ベンゼンジチオール系金属錯体の吸収は、近赤外領域で圧倒的に大きく可視領域では極

めて小さいことを示している。第4図では実施例と比較例との間の大差はキセノンフラッシュランプの最も強い発光強度を示す近赤外領域にあり、それは、第3図の特性からして該ベンゼンジチオール系金属錯体の効果であることがわかり、本発明によるカラートナーはキセノンフラッシュ定着が可能であることを如実に示している。

#### (黒色トナーにおける実施例)

本実施例は黒色トナーにおける一実施例である。前記ベンゼンジチオール系金属錯体を添加して本発明の一実施例となる表4に示す組成と、これと比較するため該ベンゼンジチオール系金属錯体を結着樹脂に置換した表5に示す比較例の組成で、前述のカラートナーにおける実施例の場合と全く同様にして、黒色トナーを製造し定着試験をおこなった。

なお、表4において、エポキシ樹脂は結着樹脂であり、カーボンブラックは着色剤であり、ニグロシン染料は着色剤であると共に電荷制御剤である。

表4 黒色トナーの実施例の組成(重量%)

エポキシ樹脂	90
(エピクロン4061、大日本インキ化学工業製)	
カーボンブラック	5
(ブラックパールズL、キャボット社製)	
ニグロシン染料	3
(オイルブラックBY、オリエント化学製)	
ベンゼンジチオール系金属錯体	2
(ビス(1,4-ジクロロ-5,6-ジチオフェノレート)ニッケル(II)テトラ- -n-ブチルアンモニウム)	

表5 黒色トナーの比較例の組成(重量%)

エポキシ樹脂	92
(エピクロン4061、大日本インキ化学工業製)	
カーボンブラック	5
(ブラックパールズL、キャボット社製)	
ニグロシン染料	3
(オイルブラックBY、オリエント化学製)	

この結果は、完全定着の電圧が比較例では1900Vであったのに対して実施例では1300Vであった。

従って、黒色トナーにおいても本発明によって定着性が大幅に向上し、従来存在していた前述の欠点に対して対策を講ずることが可能になる。

#### (6) 発明の効果

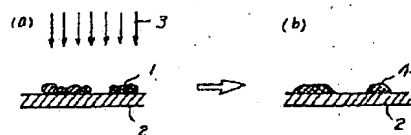
以上に説明したように、本発明による構成によれば、電子写真法におけるキセノンフラッシュ定着に使用するトナーにおいて、実用になるカラートナーおよび定着性の優れた黒色トナーを提供することが出来、最も望ましい定着方法においてカラー印刷の実現と印刷の安定化を可能にさせる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

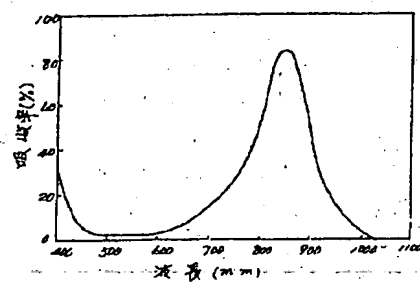
第1図は閃光によるトナーの定着を示した定着前の図(a)と定着後の図(b)、第2図はキセノンフラッシュランプの分光分布図、第3図は本発明の実施例に使用したベンゼンジチオール系金属錯体の分光吸収曲線図、第4図は青色トナーにおける本発明の実施例と比較例の分光吸収曲線図である。

図面において、1はトナー、2は記録紙、3は閃光、4は定着画像をそれぞれ示す。

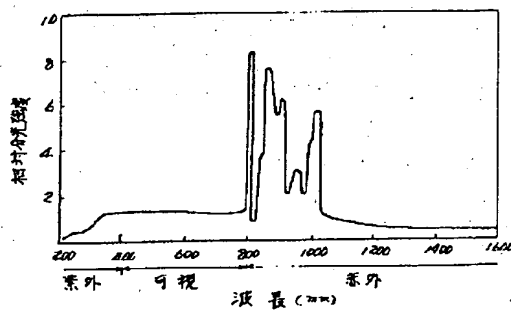
第1圖



第3圖



第2圖



第4圖

